



(19) **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 548 506 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92118600.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 16/00, C09D 11/10**

(22) Anmeldetag: **30.10.92**

(30) Priorität: **04.11.91 DE 4136316**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.93 Patentblatt 93/26

(72) Erfinder: **Bender, Albert, Dr.**
Henry-Moisand-Strasse 16
W-6500 Mainz(DE)
Erfinder: Hilker, Walter
Gotenstrasse 19
W-6204 Taunusstein(DE)
Erfinder: Bothe, Lothar, Dr.
Kurt-Schumacher-Strasse 69e
W-6500 Mainz(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL PT

(54) **Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als selbstglierende Druckfarbenharze.**

(57) Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstglierende Mineralöllösungen bilden können und in Form von Gelfirnissen vorteilhaft als Bindemittelharze in Druckfarben für den Offsetdruck und den Buchdruck verwendbar sind sowie Verfahren zu ihrer Herstellung aus Naturharzen, Phenolen, Aldehyden, Kondensationskatalysator, Veresterungsmitteln und Modifizierungsmitteln durch Umsetzung der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300 °C, vorzugsweise unter Vorlegen einzelner Komponenten und Zudosieren der übrigen Komponenten, wobei die kombinierte Anwendung einer Magnesiumverbindung als Kondensationskatalysator und das kontinuierliche Entfernen des Reaktionswassers während der Kondensationsreaktion durch azeotrope Destillation unter Mitverwendung eines inerten organischen Lösungsmittels als destillatives Schleppmittel zwingend und für die Selbstglierereigenschaft des Verfahrensproduktes entscheidend ist.

EP 0 548 506 A2

Die Erfindung betrifft öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelernde Mineralöllösungen bilden und vorteilhaft als Offsetdruckfarbenharze verwendet werden können, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung aus Naturharzen, Phenolen, Aldehyden, Veresterungs- und Modifizierungsmitteln.

Offsetdruckfarben können bekanntlich durch Pigmentieren eines Firnis hergestellt werden, wobei der Firnis durch Auflösen geeigneter Bindemittelharze in Mineralöl und Zusatz verschiedener Hilfsstoffe gewonnen werden kann. Als Hilfsstoffe kommen zur Verbesserung der Bindemittelleigenschaften, z. B. des Glanzes und der Scheuerfestigkeit des Druckfilms, beispielsweise vegetabilische Öle, Alkydharze, Wachse und gegebenenfalls weitere Additive infrage. Zur Erniedrigung der Zügigkeit, die ein Maß für das Farbübertragungsverhalten der Offsetdruckfarbe darstellt, ist es vorteilhaft, die Firnis unter Verwendung von Gelbildnern in sogenannte Gelfirnisse zu überführen. Durch die Gelstruktur kann erreicht werden, daß die Rasterpunkte vorteilhaft scharf aufgedruckt werden und beim Wegschlagen des Mineralöls kein Auslaufen und damit kein Verschwimmen des Druckbildes stattfindet, was insbesondere bei hohen Laufgeschwindigkeiten der Druckmaschinen wichtig ist.

Zur Gelbildung werden den Harzlösungen üblicherweise Aluminiumverbindungen zugesetzt. Es ist jedoch bekannt, daß deren Reaktionsverhalten mit den in Mineralöl gelösten Bindemittelharzen nicht leicht zu steuern ist und u. a. sowohl von der Harzart als auch von der Mischungstemperatur abhängt. Es ist auch häufig erforderlich, den gewünschten Gelfirnis in einem gesonderten Verfahrensschritt herzustellen. Dazu wird das Bindemittelharz bei erhöhter Temperatur in der zu verwendenden Mineralölkomponente, üblicherweise bei 160 bis 180 °C, gelöst, der Gelbildner zugesetzt und die Lösung anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei sehr reaktiven Gelbildnern, wie z. B. Aluminiumalkoholaten, ist jedoch bei deren Einmischen zur Erzielung einer kontrollierten Gelbildung zunächst eine niedrigere Temperatur als die zuvor eingehaltene Lösetemperatur des Harzes in Mineralöl erforderlich. Auch weniger reaktive Aluminiumverbindungen, wie z. B. Aluminiumchelate, beispielsweise mit Acetessigester modifizierte Aluminiumalkoholate, werden vorteilhaft bei einer niederen Temperatur zugegeben, um unerwünschte und vorzeitige Reaktionen mit dem gelösten Harz, die zu Verklumpungen führen können, zu vermeiden. Zur gewünschten Gelbildung muß dann nach erfolgter Auflösung des Gelbildners die Temperatur der Harzlösung wieder auf 180 °C erhöht und danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zu hohe Temperaturen (> 180 °C) sind im allgemeinen von Nachteil und können zur Gelzer-

störung führen. Energetisch ist dieses Aufheiz- und Abkühlverfahren ungünstig und es bedarf einer exakten Temperaturlösung bei der Umsetzung der Aluminiumverbindungen mit dem Harz, damit die Zügigkeit des resultierenden Gels nicht in unerwünschter Weise verändert wird. Bindemittelharze mit unzureichender Mineralölverträglichkeit können auch nach der Gelbildung mit dem verwendeten Mineralöl wenig verträglich bleiben oder sogar noch unverträglicher werden. Um zu vermeiden, daß sie dann aus der Lösung ausfallen, können Löslichkeitsvermittler, wie z. B. vegetabilische Öle oder Alkydharze oder langkettige, hochsiedende Alkohole mitverwendet werden. Zusätze dieser Art können andererseits bekanntlich aber zu nachteiligen Trockungsverzögerungen im Druckfilm führen.

Die Herstellung von Offsetdruckfarben könnte wesentlich vereinfacht werden, wenn es gelänge, selbstgelernde Kunstharze zu verwenden, die eine gute Mineralölverträglichkeit besitzen und durch einfaches Auflösen in Mineralöl oder vegetabilischen Ölen oder Gemischen solcher Öle ohne zusätzliche Umsetzung mit Aluminiumverbindungen den gewünschten stabilen Gelfirnis zu bilden vermögen. Es sind jedoch bisher keine diesbezüglichen Möglichkeiten bekannt geworden und es wurde in Fachkreisen auch bereits vermutet, daß solche Möglichkeiten überhaupt nicht realisierbar zu sein scheinen, da alle bisherigen Bemühungen zu teilweise oder vollständig irreversiblen Vernetzungen der Harze, nicht aber zu reversiblen Gelbildungen führten.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Kunstharze verfügbar zu machen, welche die anzustrebenden Vorteile besitzen ohne die vorstehend genannten Nachteile aufzuweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Kunstharze, die in Mineralöllösungen selbstgelernde Eigenschaften besitzen und als Bindemittelharze zur Herstellung von Offsetdruckfarben vorteilhaft verwendbar sind dadurch erhalten kann, daß man bei der Herstellung von Offsetdruckfarbenharzen auf der Basis von phenolharzmodifizierten Naturharzsäureestern als Katalysator für die Resolbildung aus Phenolen und Aldehyden in der Naturharzsäure schmelze sowie für die Naturharzsäureveresterung Magnesiumverbindungen verwendet und das bei der Kondensationsreaktion und der Naturharzsäureveresterung entstehende Wasser durch azeotrope Destillation unter Mitverwendung eines zur Azeotropbildung mit Wasser befähigten inerten organischen Lösungsmittels entfernt. Die hierbei resultierenden Kunstharze zeigen gute Mineralölöslichkeiten und ihre Lösungen in Mineralöl sind überraschenderweise ohne zusätzliche Gelbildner reversibel selbstgelernd und bilden keine irreversiblen Vernetzungen.

Die Herstellung von in Mineralöllösungen nicht selbstglierenden phenolharzmodifizierten Naturharzsäureestern und deren Verwendung mit Gelbildnern in Druckfarben für den Offstdruck sind bekannt und können nach bekannten Methoden erfolgen. Sie können durch Umsetzung von Phenolen mit Aldehyden in Naturharzsäureestern unter Mitverwendung von Veresterungsmitteln und Katalysatoren erhalten sowie durch Umsetzung mit α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Fettsäuren oder ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffharzen modifiziert werden.

Zur Herstellung von bekannten und in Mineralöllösungen nicht selbstglierenden phenolharzmodifizierten Naturharzsäureestern nach bekannten Methoden kommen als Ausgangskomponenten bevorzugt folgende Substanzgruppen A) bis G) infrage:

A) Naturharze oder Naturharzsäuren, vorzugsweise Kolophonium, Wurzelharz, Tallharz sowie disproportioniertes oder partiell hydriertes oder dimerisiertes Naturharz beliebiger Provenienz. Häufig werden vorteilhaft Mischungen aus Naturharzen bzw. Naturharzsäuren und α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden, insbesondere Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Zimtsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, oder deren Umsetzungsprodukte, verwendet,

B) Einkernige oder mehrkernige Phenole, vorzugsweise solche, die gegenüber Oxoverbindungen mehrfachfunktionell sind, insbesondere Phenol, (C_1-C_{12})-Alkylphenole, Aryl- oder Aralkylphenole, Kresole, 1,3,5-Xylenole, Isopropyl-, p-tert.-Butyl-, Amyl-, Oktyl-, Nonylphenol, Diphenylopropan, Phenylphenol, Cumylphenol sowie Additionsprodukte aus Phenolen und ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol, α -Methylstyrol, α -Chlor-styrol, Vinyltoluol, Cyclopentadien,

C) Aldehyde oder Aldehydacetale, vorzugsweise aliphatische (C_1-C_7)-Aldehyde, insbesondere Formaldehyd in seinen verschiedenen monomeren, oligomeren und polymeren Formen, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, ferner Benzaldehyd, Furfurol, Glyoxal, sowie gegebenenfalls aus Komponenten der Substanzgruppen B) und C) hergestellte Phenolresole,

D) Polyhydroxygruppen enthaltende Veresterungsmittel zur Veresterung der Umsetzungsprodukte aus Phenolharzen und Naturharzen bzw. Naturharzsäuren, vorzugsweise polyfunktionelle Alkohole, insbesondere bifunktionelle, z.B. Glykole, oder trifunktionelle, z.B. Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Glycerin, oder tetrafunktionelle, z.B. Pentaerythrit, oder pentafunktionelle, z.B. dimerisiertes Trimethylolpropan, oder hexafunktionelle Alkohole, z.B. dimerisierter Penta-

rythrit,

E) Kondensationskatalysatoren, u.a. für die Resolbildung aus Phenolen und Aldehyden oder Aldehydacetalen sowie für die Veresterungsreaktionen, vorzugsweise Oxide, Hydroxide, Carbonate, Acetate von Metallen, insbesondere von Calcium, Magnesium, Zink, ferner Amine, z.B. Triethylamin,

F) Fettsäuren zur Harzmodifizierung, vorzugsweise tierische, pflanzliche oder durch Raffination gewonnene Fettsäuren, ferner Fettsäureverbindungen, z.B. Fette und Fettsäureglycerinester, insbesondere in Form von vegetabilischen oder tierischen Ölen, z.B. Tallöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Safloröl, Rizinusöl, Leinöl, Holzöl, Fischöl,

G) Ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffharze zur Harzmodifizierung, vorzugsweise Polymere oder Oligomere aus einfach und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten (C_5-C_9)-Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus der Gruppe Isopren, Cyclopentadien, Inden, Cumaron, Styrol.

Die Umsetzung der Komponenten A) bis E) und gegebenenfalls F) und G) kann in bekannter Weise durch Erhitzen von Komponentengemischen in den gewünschten Mengenverhältnissen sowohl im Eintopfverfahren als auch durch aufeinanderfolgendes Zudosieren einzelner Komponenten in eine auf Reaktionstemperatur gebrachte Komponentenvorlage aus Naturharz oder Naturharzsäuren und stufenweises Erwärmen von ca. 80 °C bis auf Temperaturen von 300 °C unter direktem Abdestillieren des entstehenden Reaktionswassers und Erreichen niedriger Säurezahlen in dem resultierenden Harz erfolgen. Alle bisher bekannt gewordenen und nach bekannten Verfahren hergestellten öllöslichen phenolharzmodifizierten Naturharzsäureesten können keine selbstglierenden Mineralöllösungen bilden und ihre Lösungen in Mineralöl gelieren gegebenenfalls nur nach dem Zusatz von spezifischen Geliermitteln bzw. Gelbildnern, wozu üblicherweise Aluminiumverbindungen verwendet und diese in der Mineralöllösung des Harzes unter Erwärmung auf ca. 180 °C gelöst werden und die Lösung danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur geliert die Lösung, wobei das entstandene Gel im allgemeinen nicht reversibel durch Temperaturhöhung gelöst und beim Abkühlen in gleicher Qualität wieder als Gel erhalten werden kann. Es treten dabei statt dessen häufig irreversible Vernetzungen auf, die zu Trübungen der Mineralöllösung durch unlösliche Bestandteile aus dem Harz und dem Gelbildner und zur Verringerung der Gelviskosität führen. Die Empfindlichkeit der Gelviskositäten gegenüber Temperaturschwankungen ist ebenfalls erheblich und kann häufig zu Störungen und Verlu-

sten bei der Verwendung der Gele als Bindemittel in Offsetdruckfarben führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können und erhalten werden aus Komponenten der Substanzgruppen

- A) Naturharze oder Naturharzsäuren und gegebenenfalls deren Mischungen oder Umsetzungsprodukte mit α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden,
- B) Einkernige oder mehrkernige alkylolisierbare Phenole, vorzugsweise gegenüber Oxooverbindungen mehrfachfunktionelle Phenole,
- C) Aldehyde oder Aldehydacetale, vorzugsweise aliphatische (C₁-C₇)-Aldehyde, wobei die Komponenten B) und C) gegebenenfalls auch als separat hergestellte Kondensationsprodukte in einer Phenolresolform eingesetzt oder mitverwendet werden,
- D) Polyfunktionelle aliphatische, cycloaliphatische oder aromatisch-aliphatische Alkohole,
- E) Kondensationskatalysatoren,
- F) gegebenenfalls Fettsäuren oder Fettsäureverbindungen und
- G) gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffharze,

durch Umsetzung der Komponenten in Lösung oder vorzugsweise in Substanz bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300 °C, vorzugsweise 90 bis 280 °C, insbesondere 140 bis 260 °C, wobei entweder die gesamte Mischung aus allen eingesetzten Komponenten zur Reaktion gebracht oder einzelne Komponenten vorgelegt und die übrigen durch Zudosieren zur Umsetzung gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man, vorzugsweise unter einer inerten Schutzgasatmosphäre,

- 1) Naturharze oder Naturharzsäuren aus der Substanzgruppe A) bei einer Temperatur zwischen 90 und 250 °C, vorzugsweise 140 bis 200 °C, mit α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden aus der Substanzgruppe A) umsetzt, das Umsetzungsprodukt
- 2) mit einer Magnesiumverbindung aus der Substanzgruppe E) vermischt und der schmelzflüssigen Mischung bei einer Temperatur zwischen 100 und 250 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C, die phenolische Komponente aus der Substanzgruppe B) zusetzt, dann die Aldehydkomponente aus der Substanzgruppe C) bei der gleichen Temperatur einträgt und unter Resolbildung umsetzt, vorzugsweise unter einem Druck zwischen 1 und 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar, anschließend dem Umsetzungsprodukt
- 3) die Polyolkomponente aus der Substanzgruppe D) bei einer Temperatur zwischen 190 und 280 °C, vorzugsweise 230 bis 260 °C, und

gegebenenfalls bei einer oder mehreren der Stufen 3), 2) oder 1) die Fettsäurekomponente aus der Substanzgruppe F) sowie gegebenenfalls die Kohlenwasserstoffharzkomponente aus der Substanzgruppe G) beimischt, dem Reaktionsgemisch

- 4) ein als Schleppmittel zur azeotropen Destillation von Wasser bei der Umsetzungstemperatur befähigtes inertes organisches Lösungsmittel zusetzt, bei Temperaturen zwischen 200 und 280 °C, vorzugsweise 220 bis 270 °C, insbesondere 240 bis 260 °C, das entstehende Reaktionswasser kontinuierlich azeotrop destilliert und über einen Wasserabscheider aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei man das Schleppmittel gegebenenfalls vorzugsweise im Kreislauf führt, und die azeotrope Destillation solange fortsetzt, bis die Bildung von Reaktionswasser beendet ist und das entstandene Harz eine Säurezahl von unterhalb 50 mg KOH/g Harz, vorzugsweise von unterhalb 30 mg KOH/g Harz, aufweist, anschließend das Schleppmittel durch Destillation zunächst bei Normaldruck und am Ende unter Vakuum bei Drücken zwischen 1000 und 0,1 mbar, vorzugsweise 200 bis 50 mbar, und Temperaturen bis zu 300 °C, vorzugsweise bis zu 280 °C, entfernt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlt und den phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester als festes Harz gewinnt, oder
- 5) gegebenenfalls in der vom Schleppmittel befreiten Harzschmelze vor deren Abkühlung eine kleinere Menge eines hochsiedenden Mineralöls löst, die Lösung auf Raumtemperatur abkühlt und das Harz in fester, mineralölhaltiger Gelform gewinnt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen öllöslichen, phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, aus Naturharzen, Phenolen, Aldehyden, Katalysator, Veresterungsmitteln und Modifizierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Reaktanten wie vorstehend beschrieben durchführt und das Verfahrensprodukt isoliert.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von in Mineralöllösungen selbstgelierenden Bindemittelharzen auf der Basis von phenolharzmodifizierten Naturharzsäureestern ist es von grundsätzlicher Wichtigkeit, daß in der Verfahrensstufe 2) eine Magnesiumverbindung als Kondensationskatalysator verwendet und in der Verfahrensstufe 4) ein bei der Reaktionstemperatur zur azeotropen Destillation von Wasser befähigtes inertes organisches Lösungsmittel als Schleppmittel zur azeotropen Destillation des Reaktionswassers verwendet und das Reaktionswasser durch kontinuierliche azeotrope

Destillation aus dem Reaktionsgemisch ausgekreist und eliminiert wird. Nur die Kombination beider Maßnahmen führt überraschenderweise zu einem in Mineralöllösungen selbstgelierenden Bindemittelharz, wogegen bei der Einzelanwendung von jeweils nur einer dieser Maßnahmen kein selbstgelierendes Endprodukt resultiert. Bei der kombinierten erfindungsgemäßen Anwendung beider Maßnahmen wird hingegen offensichtlich ein synergistischer Effekt erzielt, der weder bekannt noch vorhersehbar und in hohem Maße überraschend und unerwartet war.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung der Komponenten A) bis G) unter Mitverwendung eines azeotropbildenden Schleppmittels gemäß den vorgenannten Verfahrensstufen 1) bis 5) beträgt der Anteil der einzelnen Komponenten, bezogen auf die Gesamtmenge (= 100 Gew.-%) aller Komponenten, vorzugsweise

1) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, Naturharze oder Naturharzsäuren aus der Substanzgruppe A) und

0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, α, β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride aus der Substanzgruppe A),

2) 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 0,8 Gew.-%, berechnet als MgO, Magnesiumverbindungen aus der Substanzgruppe E), 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, phenolische Komponenten aus der Substanzgruppe B) und

2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 bis 8 Gew.-%, Aldehydkomponenten aus der Substanzgruppe C), oder gegebenenfalls anstelle der Komponenten aus den Substanzgruppen B) und C) oder anteilig mit diesen bis zu 45 Gew.-% von aus Verbindungen der Substanzgruppen B), C) und E) separat hergestellten Kondensationsprodukten in einer Phenolresolform,

3) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, Polyolkomponenten aus der Substanzgruppe D),

0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, Fettsäurekomponenten aus der Substanzgruppe F),

0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, Kohlenwasserstoffharzkomponenten aus der Substanzgruppe G),

4) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%, inertes Schleppmittel, und

5) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 bis 8 Gew.-%, hochsie-

dendes Mineralöl.

Als Verbindungen der Substanzgruppen A) bis G) kommen vorzugsweise infrage:

Zu A) Naturharze oder Naturharzsäuren, insbesondere z. B. Kolophonium (Baumharz), Wurzelharz, Tallharz, Naturharze, die teilweise hydriert, disproportioniert oder dimerisiert sind. Die Harze bzw. Harzsäuren zeigen gegebenenfalls eine Bromzahl (= aufgenommene Menge Brom in g pro 100 g Harz) im Bereich von vorzugsweise 200 bis 280 und eine Säurezahl im Bereich von vorzugsweise 100 bis 300 mg KOH/g Harz;

α, β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride, vorzugsweise aliphatische Carbonsäuren mit 3 bis 22 C-Atomen, insbesondere z. B. Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Zimtsäure, Acrylsäure. Besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid;

Zu B) Es können die vorstehend beim Stand der Technik beschriebenen Phenole verwendet werden. Bevorzugt sind mono- und difunktionelle, insbesondere difunktionelle, Phenole d. h. solche, bei denen eine oder zwei der ortho- oder para-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe am Benzolring reaktiv und zur Aldehydaddition befähigt sind. Auch trifunktionelle Phenole, wie z. B. Phenol oder tetrafunktionelle, wie z. B. Diphenylopropan, sind in untergeordneten Anteilen zusammen mit mono- und/oder difunktionellen Phenolen verwendbar, wobei der Anteil an tri- oder tetrafunktionellen Phenolen vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Phenole, betragen soll. Mit den besonders bevorzugten difunktionellen Phenolen, wie z. B. den Alkyl- und Aralkylphenolen, lassen sich sehr vorteilhaft die gewünschten Verträglichkeiten der erfindungsgemäßen Harze mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen und mit Mineralölen erzielen. In gleicher Weise vorteilhaft wirken ferner die bekannten Umsetzungsprodukte aus trifunktionellen Phenolen mit ethylenisch ungesättigten Monomeren, so daß auch diese Umsetzungsprodukte bevorzugte Phenolkomponenten darstellen. Besonders bevorzugte difunktionelle Phenole sind tert.-Butyl-, Oktyl- und Nonylphenol;

Zu C) Alle aus der üblichen Phenolresol- bzw. Phenolresolharzherstellung bekannten Aldehyde und Aldehydacetale sind verwendbar. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd, vorzugsweise in Form seiner wässrigen Lösungen oder in einer oligomeren Form oder in fester polymerer Form, z. B. als Paraformaldehyd;

Das Molverhältnis der Phenolkomponente aus B) zur Aldehydkomponente kann für die Phenolresolbildung in weiten Grenzen variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,9

bis 1 : 3,5, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2,5; Überschüssiger bzw nicht umgesetzter Aldehyd wird aus dem Reaktionsgemisch, vorzugsweise destillativ, entfernt. Durch die Natur und die Menge der verwendeten Ausgangskomponenten für die Phenolresolharzbildung läßt sich das Gelierverhalten der als Endprodukte erhältlichen erfundungsgemäß hergestellten und in Mineralöllösungen selbstgelierenden phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester auf bequeme Art beeinflussen bzw. steuern, wobei der Anteil an Phenolresolharzkomponenten in dem selbstgelierenden Endprodukt vorzugsweise bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, betragen kann. Die Phenolresolharzbildung kann auch separat nach bekannten Methoden aus Phenolen und Aldehyden und basischen Katalysatoren, die vorzugsweise Mg-Verbindungen enthalten, bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise 60 bis 100 °C, bei Normaldruck oder erhöhtem Druck im Autoklaven durchgeführt und das Produkt dann der erfundungsgemäß Naturharz- bzw. Naturharzsäureschmelze anstelle entsprechender Mengen Phenolkomponenten aus der Substanzgruppe B) und Aldehydkomponenten aus der Substanzgruppe C) zugesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch die Phenolresolharzbildung aus Phenolkomponenten und Aldehydkomponenten *in situ* in der Naturharz- bzw. Naturharzsäureschmelze;
 Zu D) Es sind alle aus der Polyesterharzherstellung bekannten und Polyhydroxygruppen enthaltenden Verbindungen als Veresterungsmittel verwendbar, vorzugsweise polyfunktionelle Alkohole. Besonders bevorzugt sind Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Ganz besonders bevorzugt sind Pentaerythrit und dimerisierter Pentaerythrit;
 Zu E) Als Kondensationskatalysatoren sind zwangsläufig Magnesiumverbindungen erforderlich. Bevorzugt sind Magnesiumoxide, Mg-hydroxide oder Magnesiumsalze von schwachen organischen Säuren, insbesondere Mg-carbonate, Mg-bicarbonate, Mg-acetate, Mg-formate, Mg-oxalate. In untergeordneten Anteilen von bis zu maximal 1/3-Äquivalent, bezogen auf die Äquivalenzzahl der eingesetzten Magnesiumverbindung, können auch Zinkverbindungen oder Calciumverbindungen mitverwendet werden. Bei alleiniger Verwendung der letzteren Verbindungen ohne Magnesiumverbindungen besitzen die bei der Harzsynthese resultierenden Endprodukte in Mineralöllösungen keine selbstgelierenden Eigenschaften, was außerordentlich überraschend ist;
 Zu F) Als Fettsäuren werden vorzugsweise tierische, pflanzliche oder durch Raffination gewon-
 nene Fettsäuren oder Fettsäureverbindungen

5 verwendet. Die Jodzahl (= aufgenommene Menge Jod in g pro 100 g Fett) dieser Verbindungen kann vorzugsweise im Bereich von 50 bis 150 liegen, so daß vorzugsweise halbtrocknende und trocknende Öle und Fette infrage kommen. Auch nichttrocknende, d. h. gesättigte Öle und Fette können anteilig zur Harzmodifizierung mitverwendet werden, was sich auf die Jodzahl von Fettsäuremischungen erniedrigend auswirkt.
 Der Anteil der an der erfundungsgemäß Harzsynthesereaktion gegebenenfalls teilnehmenden Fettsäurekomponenten, bezogen auf die bei der Harzsynthese resultierenden erfundungsgemäß selbstgelierenden Endprodukte, kann vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% betragen. Bevorzugte Fettsäurekomponenten sind z. B. hydriertes Kokosfett, Kokosfett, Palmöl, Sheabutter, Japanwachs, Erdnußöl, Olivenöl, Sulfuröl, Rizinusöl, Reisöl, Baumwollsaatöl, Maisöl, Rüböl, Sojabohnenöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Holzöl, Talg, Walrat, Tran, Wollfett, Raffinationsfettsäuren, Tallöl, dehydratisiertes Rizinusöl, polymerisierte Öle, wie z. B. die sog. Leinölstandöle, oder Gemische aus diesen Komponenten;
 Zu G) Als ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffharze eignen sich vorzugsweise solche, deren Makromoleküle Cyclopentadien-, Dicyclopentadien-, Cumaron-, Inden- sowie Styrol-Einheiten enthalten. Ihre erfundungsgemäß Mitverwendung bei der Harzsynthese dient gegebenenfalls der Beeinflussung der erfundungsgemäß in Mineralöllösungen selbstgelierenden Endprodukte hinsichtlich einer geringeren Wasseraufnahme des Endproduktes, wobei die Kohlenwasserstoffharze gegebenenfalls in Mengen von vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das selbstgelierende Endprodukt, mitverwendet werden.
 10 Als inerte Schleppmittel, die bei der Herstellung erfundungsgemäß Harze vorzugsweise in der Stufe 4) des erfundungsgemäß Syntheseverfahrens zugesetzt werden und mit Wasser unter den Umsetzungsbedingungen Azeotrope bilden können, kommen vorzugsweise gesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe infrage, deren Siedetemperaturen unter Normaldruck vorzugsweise oberhalb von 100 °C liegen, z. B. Alkane, insbesondere Hexan, Dekan, Gemische von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. in Benzin vorliegen oder in entsprechenden Mineralölfraktionen, ferner vorzugsweise Toluol oder Xylol. Das Schleppmittel wird vorzugsweise über ein Einleitungsrohr am Boden des Reaktionsgefäßes dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Geringe Mengen Schleppmittel können bereits auch in der Stufe 1) des erfundungsgemäß Syntheseverfahrens zugesetzt werden, um die Schmelzviskosität der Aus-

gangskomponenten zu erniedrigen. Vorzugsweise wird die gesamte Schleppmittelmenge spätestens beim Erreichen einer Reaktionstemperatur von 200 °C zugesetzt.

Es ist erfundungsgemäß besonders wichtig, daß mittels dieser Schleppmittel das bei der erfundungsgemäßen Kondensationsreaktion entstehende Reaktionswasser kontinuierlich und vollständig durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, wobei das Schleppmittel vorzugsweise im Kreislauf geführt wird, und daß nach Beendigung der Wassereliminierung das Schleppmittel wieder aus dem Reaktionsgemisch destilliert und entfernt wird. Falls diese Bedingung der fortlaufenden und ausschließlich azeotropen Auskreisung des Reaktionswassers nicht konsequent erfüllt wird, kann die Selbstgelierungseigenschaft des Endproduktes teilweise oder vollständig verlorengehen und gegebenenfalls ein nicht mehr erfundungsgemäßes Endprodukt resultieren.

Bei dem erfundungsgemäßen Syntheseverfahren mit den vorstehend beschriebenen Verfahrensstufen 1) bis 5) wird der Fortgang der Kondensationsreaktion anhand der Säurezahl des Reaktionsgemisches verfolgt. So kann die Säurezahl des Harzgemisches anfangs vorzugsweise bis zu 300 mg KOH/g Harz betragen, ermittelt nach üblichen Methoden. Sie fällt mit fortschreitender Umsetzung unter Wasserabspaltung und azeotroper Wasserlauskreisung fortlaufend ab und die Veresterungsreaktion wird solange fortgesetzt, bis die erfundungsgemäße Umsetzung das gewünschte Endstadium erreicht hat und die Säurezahl auf Werte von < 50, vorzugsweise < 30 mg KOH/g Harz abgesunken ist. Danach wird das Schleppmittel durch Destillation, zuletzt unter Vakuum, aus dem Reaktionsprodukt entfernt. In manchen Fällen kann es auch vorteilhaft sein, das Schleppmittel oder Anteile davon in dem Endprodukt zu belassen, falls es sich problemlos in dem Endprodukt löst und dessen weitere Verwendung nicht stört oder beeinträchtigt. Dies kann vorzugsweise bei sehr hochmolekularen Harzen mit hohem Schmelzpunkt der Fall sein, deren Verarbeitbarkeit durch eine solche Maßnahme erheblich verbessert werden kann, indem ihre Schmelzviskosität und der Schmelzpunkt erniedrigt und eine raschere Löslichkeit in Mineralöl ermöglicht wird.

Die Gelstruktur der in Mineralöllösungen selbstgelierenden erfundungsgemäßen Harze kann durch rheologische Messungen an den jeweiligen Gelen bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen charakterisiert werden. Als Charakterierungsmethode ist hierbei vorzugsweise die Bestimmung der Viskoelastizität des Gels geeignet, deren Messung unter Verwendung eines oszillierenden Rotationsviskosimeters (Hersteller: Fa. Haake) erfolgt, wobei der elastische Anteil (= Speichermodul

5) und der viskose Anteil (= Verlustmodul G'') ermittelt werden. Die Messung der Werte G' und G'' erfolgt in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ω , angegeben in [s⁻¹], des oszillierenden Rotationsviskosimeters.

10 Harze ohne Gelstruktur verhalten sich weitgehend viskos und zeigen hohe G''-Werte, während G', vergleichsweise zu G'', relativ niedrige Werte ergibt. Mit steigendem Gelcharakter des Harzes wächst der elastische Anteil und damit der Wert von G', während der Wert von G'' kleiner wird. In der Literatur wird der Quotient G''/G' häufig als Tangens delta (tan δ) bezeichnet und als ein Maß für die Viskoelastizität verwendet. Niedere tan δ -Werte bedeuten dabei hohe Elastizitäten bzw. hohe Gelanteile und hohe tan δ -Werte stehen für niedrige Elastizitäten bzw. geringe Gelanteile. Harze mit hoher Selbstgelierfähigkeit zeigen somit niedrige tan δ -Werte und Harze mit geringer Selbstgelierfähigkeit zeigen höhere tan δ -Werte. Der tan δ -Wert stellt somit ein überprüfbares Maß für ein charakteristisches Eigenschaftsmerkmal von gelierfähigen Substanzen, nämlich deren Gelierfähigkeit, dar und kann im vorliegenden Fall vorteilhaft als Parameter zur Charakterisierung erfundungsgemäßer Harze herangezogen werden.

20 Zur Messung der Viskoelastizität werden die erfundungsgemäßen und in Mineralöllösungen selbstgelierenden phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester zunächst in Gele übergeführt, indem man sie während 30 Minuten bei 180 °C im Gew.-Verhältnis Harz : Mineralöl = 1 : 1,5 mit einem standardisierten Mineralöl als Prüföl vermischt, wobei das Prüföl einen Siedebereich von 240 bis 270 °C besitzt und einen Anilinpunkt von 72 °C zeigt (Standardmineralöl PKW F 4/7, Lieferant: Fa. Haltermann), die Mischungen auf Raumtemperatur abkühlt, wobei aus der 40 gew.-%igen Harzlösung in Mineralöl ein Gel entsteht, und den tan δ -Wert des Gels in einem oszillierenden Rotationsviskosimeter (Gerät RV 20/CV 100 der Fa. Haake mit der Meßeinrichtung (Kegel) PK 20 bei 23 °C, einem Auslenkwinkel von 10° und einem Frequenzsweep von 0,05 bis 5 Hz) ermittelt.

25 30 35 40 45 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher öllösliche phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können und nach dem vorstehend beschriebenen erfundungsgemäßen Verfahren erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, daß ihre 40 gew.-%igen Lösungen in standardisiertem Mineralöl (Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) viskoelastische Gele bilden, die bei Messungen im oszillierenden Rotationsviskosimeter bei 23 °C im Winkelgeschwindigkeitsbereich $\omega = 1$ bis 10 s⁻¹ tan δ -Werte von vorzugsweise < 5, insbesondere < 2, ergeben.

Zur Ermittlung der Mineralölverträglichkeit bzw. der Klarlöslichkeit in Mineralöl der erfindungsgemäßen, in Mineralöllösungen selbstgelerenden Harze werden diese jeweils bei 180 °C in standardisiertem Mineralöl (Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) zu 40 gew.-%igen klaren Harzlösungen gelöst, die Lösungen auf 23 °C abgekühlt und sogleich unter Röhren bis zum Auftreten einer Trübung (Trübungspunkt) mit dem gleichen Mineralöl titriert. Das am Trübungspunkt in der Lösung vorliegende Verhältnis von 1 Gew.-teil Harz zu X Gew.-teilen Mineralöl wird als Verträglichkeit bzw. Klarlöslichkeitsendpunkt bezeichnet.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelernde Mineralöllösungen bilden können und nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, daß ihre bei 180 °C in standardisiertem Mineralöl (Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) hergestellten klaren Lösungen nach Abkühlung auf 23 °C im Verhältnisbereich von vorzugsweise 1 Gew.-teil Harz zu 3 bis 10 Gew.-teilen Mineralöl keine Trübungen oder Entmischungen zeigen.

Bei Verwendung anderer Mineralöle anstelle des hier verwendeten standardisierten Prüföls (= Mineralöl PKW F 4/7 der Fa. Haltermann, Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) können sich die bei der Viskoelastizitätsmessung und bei der Mineralölverträglichkeit gefundenen Zahlenwerte ändern.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen und in Mineralöllösungen selbstgelernden Harze kann durch Gelpermeationschromatographie der Harzlösungen in Tetrahydrofuran (THF) an Polystyrolschaum in einem Permeationsmeßgerät nach bekannten Methoden ermittelt werden. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) der erfindungsgemäßen Harze liegt gemäß den erhaltenen Meßergebnissen vorzugsweise bei Werten von $M_w > 10000$ und ist nach oben nicht kritisch begrenzt. Besonders bevorzugt liegen die Molekulargewichte M_w jedoch in einem mittleren Bereich zwischen 10000 und 200000, insbesondere 20000 bis 100000.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen und in Mineralöllösungen selbstgelernden Harze als Bindemittelharze, vorzugsweise in Druckfarben für den Offsetdruck und den Buchdruck, wo sie insbesondere in Gelform als Gelfirnisse sehr vorteilhaft einsetzbar sind. Die Herstellung der Gelfirnisse erfolgt vorzugsweise mit hochsiedendem Mineralöl. Die Gelfirnisse werden gegebenenfalls mit weiteren Bindemittelharzen, wie z. B. phenolharzmodifizierten Kolophoniumharzen, vegetabilischen Ölen, Wachsen, Füllstoffen, Sikkativen und weiteren Zusatzstoffen

vermischt und durch Pigmentierung die für den Offsetdruck und Buchdruck verwendbaren Druckfarben erhalten, die sich u.a. bei den in Druckmaschinen auftretenden Arbeitstemperaturschwankungen in einem sehr breiten Bereich weitgehend unempfindlich in ihrem Viskositätsverhalten zeigen und auch nicht unlöslich werden, was außerordentlich vorteilhaft ist.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

Herstellung einer nicht selbstgelernden Bindemittelharzlösung (Firnis) in Mineralöl

In einer heizbaren Rührapparatur mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler werden unter N₂-Schutzgasatmosphäre 40 g handelsübliches phenolharzmodifiziertes Kolophoniumharz (® Albertol KP 135, Hersteller: Fa. Hoechst AG), das einen analytisch ermittelten Gehalt an Magnesiumverbindungen von 0,06 Gew.-%, berechnet als MgO und bezogen auf das Harz, besitzt, in 60 g eines handelsüblichen Mineralöls, das einen Siedebereich von 240 bis 270 °C und einen Anilinpunkt von 72 °C aufweist (Mineralöl PKW F 4/7 der Fa. Haltermann), 30 Minuten auf 180 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei eine niedrigviskose und optisch blanke Harzlösung erhalten wird, die keine Gelstruktur besitzt und nicht selbstgelernd ist. Bei Verdünnung der 40 gew.-%igen Harzlösung mit weiterem Mineralöl als Verträglichkeitstest bzw. Klarlöslichkeitstest entstehen bei 23 °C ab einem Gewichtsverhältnis Harz : Mineralöl von 1 : > 3,5 Trübungen in der Lösung, die zur Beeinträchtigung ihrer Verwendbarkeit als Firnis führen und schließlich zur Unbrauchbarkeit des Firnis führen können.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

Herstellung eines Gelfirnis aus einer in Mineralöl nicht selbstgelernden Bindemittelharzlösung (Firnis)

Das Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß man nach dem Erhitzen der Komponenten auf 180 °C die entstandene Harzlösung nur bis 80 °C abgekühlt und ihr dann 0,8 g eines handelsüblichen Aluminiumchelats, und zwar ein durch Acetessigester chelatisiertes Aluminiumsobutylat (® Additol VXL 12, Al-Gehalt ca. 10 Gew.-%, Hersteller: Fa. Hoechst AG) zusetzt, das Gemisch wieder auf 180 °C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur hält. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur wird ein stabiles festes Gel erhalten, das bei der Messung seiner

Viskoelastizität (Messung in dem Gerät RV 20/CV 100 der Fa. Haake mit der Meßeinrichtung (Kegel) PK 20 bei 23 °C, einem Auslenkungswinkel von 10° und einem Frequenzsweep von 0,05 bis 5 Hz) einen tan δ-Wert von 1,5 ergibt.

5 Beendigung der Vakuumdestillation wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 1944 g festes Bindemittelharz als glasartig erstarrte Schmelze, die pulverisierbar ist und einen Schmelzpunkt von 126 °C besitzt, erhalten. In Mineralöl vom Siebereich 240 bis 270 °C gemäß der in dem Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Spezifikation bildet das Bindemittelharz in z. B. 40 gew.-%iger Lösung nach deren Herstellung bei 180 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur ein stabiles festes Gel, dessen tan δ = 1,4 beträgt, gemessen wie in dem Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Der Verträglichkeitstest bzw. Klarlöslichkeitstest durch Verdünnung der 40 gew.-%igen Harzlösung bei 23 °C mit weiterem Mineralöl, wie in dem Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, ergibt einen Klarlöslichkeitsbereich von Bindemittelharz : Mineralöl bis zu 1 : 10 Gewichtsteilen, d. h., das erhaltene Bindemittelharz ist deutlich besser mineralöllöslich bzw. mineralölverträglich als das handelsübliche Bindemittelharz des Vergleichsbeispiels 1. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Bindemittelharzes beträgt 55600, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie an Polystyrol in Tetrahydrofuran (THF).

BEISPIEL 1

Herstellung eines in Mineralöllösung selbstglierenden phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester-Bindemittelharzes

In einem heizbaren 4 l Mehrhalskolben mit Rührer, Thermometer, Einfüllrohr und Rückflußküller werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre 1054 g Kolophonium (handelsübliches Kolophonium WW), das auch als Naturharz oder als Naturharzsäure bezeichnet wird, geschmolzen und der 160 °C heißen Harzschmelze 50,6 g Maleinsäureanhydrid zudosiert, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt, nach deren Abklingen das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 160 °C gehalten wird. Anschließend werden der Mischung bei 160 °C 552 g Nonylphe-
nol, 136 g Pentaerythrit und 10,2 g Magnesiumoxid (= 0,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten) zugesetzt, die Temperatur auf 110 °C erniedrigt, 155,4 g Paraformaldehyd zugegeben und die Mischung 1 Stunde bei 110 °C gerührt. Danach wird die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 130 °C erhöht, wobei das Einsetzen der Phenolresolbildung unter Wasserabspaltung beginnt, was an dem beginnenden Wasserrückfluß im Rückflußküller erkennbar ist. Die Reaktionstemperatur wird weitere 2 Stunden bei 130 °C gehalten, danach der Rückflußküller mit einem Azeotropwasserabscheider kombiniert und dem Reaktionsgemisch über das Einfüllrohr 196 g (= 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch) Benzin, das einen Siedebereich von 145 bis 200 °C aufweist, als Schleppmittel für die azeotrope Wassereliminierung zugesetzt und das bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch ausgekreist und entfernt. Dabei wird die Reaktionstemperatur innerhalb von 4 Stunden kontinuierlich bis auf 250 °C erhöht und ständig solange Wasser azeotrop destilliert und ausgekreist, bis die Wasserbildung aufhört und das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 23 mg KOH pro g Reaktionsgemisch erreicht hat. Danach wird bei der gleichen Temperatur bzw. unter Temperaturerhöhung bis zu 280 °C das Schleppmittel destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt, zuletzt während 30 Minuten unter Vakuum bei 60 mbar. Die Säurezahl dient als Maß für die Umsetzung bzw. Veresterung der Naturharzsäure Kolophonium sowie der umgesetzten Maleinsäureanhydrideinheiten mit dem Pentaerythrit im Verlauf der Kondensationsreaktion. Nach

VERGLEICHSBEISPIEL 3

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen und in Mineralöllösung nicht selbstglierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß das bei der Reaktion gebildete Kondensationswasser ohne die Mitverwendung eines Schleppmittels aus dem Reaktionsgemisch destilliert und eliminiert wird. Das resultierende Bindemittelharz besitzt folgende Eigenschaften:
Schmelzpunkt: 108 °C
Die Klarlöslichkeit von Bindemittelharz : Mineralöl bei 23 °C beträgt bis zu 1:10 Gewichtsteile.
Das Harz ist in 40 gew.-%iger Mineralöllösung bei Raumtemperatur nicht selbstglierend. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 15800.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen und in Mineralöllösung nicht selbstglierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 10,2 g Magnesiumoxid die äquivalente Menge von 14,2 g Calciumoxid (= 0,72 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten) eingesetzt wird. Das resultierende Bindemittelharz besitzt folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt: 102 °C

Die Klarlöslichkeit von Bindemittelharz : Mineralöl bei 23 °C beträgt bis zu 1:10 Gewichtsteile.

Das Harz ist in 40 gew-%iger Mineralöllösung bei Raumtemperatur nicht selbstgelierend. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 21800.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen und in Mineralöllösung nicht selbstgelierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 10,2 g Magnesiumoxid die äquivalente Menge von 20,6 g Zinkoxid (= 1,04 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten) eingesetzt wird. Das resultierende Bindemittelharz besitzt folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt: 103 °C

Die Klarlöslichkeit von Bindemittel: Mineralöl bei 23 °C beträgt bis zu 1:10 Gewichtsteile.

Das Harz ist in 40 gew-%iger Mineralöllösung bei Raumtemperatur nicht selbstgelierend. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 19300.

BEISPIEL 2

Herstellung eines in Mineralöllösung selbstgelierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird verfahrensgemäß wiederholt mit der Abänderung, daß zusätzlich handelsübliches Sojaöl als Reaktant eingesetzt und anstelle von Benzin als Schleppmittel Xylol verwendet werden, wobei im einzelnen wie folgt verfahren wird:

In einem 600 l Rührautoklaven werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre 157 kg Kolophonium (handelsübliches Kolophonium WW), das auch als Naturharz oder als Naturharzsäure bezeichnet wird, geschmolzen und der 160 °C heißen Harzschmelze 8,4 kg Maleinsäureanhydrid zudosiert. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 160 °C gerührt. Danach werden bei 160 °C nacheinander 92 kg Nonylphenol, 22,1 kg Pentaerythrit, 33,3 kg Sojaöl, 1,9 kg Magnesiumoxid (= 0,56 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten) und 23,3 kg Paraformaldehyd zudosiert, der Rührautoklav druckdicht verschlossen und das Reaktionsgemisch während 3 Stunden auf 160 °C erhitzt, wobei sich ein Autoklavendruck von 3,5 bar einstellt. Danach werden bei 160 °C der Autoklav über ein Überdruckventil langsam entspannt, ein Rückflußkühler mit Wasserabscheider angeschlossen, wobei sich im Rückflußkühler ein Wasserrück-

fluß einzustellen beginnt, und über ein Dosiertauchrohr der Harzschmelze 33,8 kg Xylol als Schleppmittel zudosiert. Anschließend wird unter ständigem azeotropen Destillieren und Auskreisen von Wasser die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 260 °C erhöht und das ausgekreiste Kondensationswasser fortlaufend entfernt, bis die Wasserbildung nachläßt und die Säurezahl des Reaktionsgemisches 23 mg KOH/g Harz beträgt.

Anschließend wird das Schleppmittel abdestilliert, zuletzt unter 100 mbar Vakuum und Temperatursteigerung bis 280 °C. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Bindemittelharz als glasartig erstarnte Schmelze, die pulverisierbar ist, erhalten. Das Harz besitzt folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt: 118 °C

Die Klarlöslichkeit von Bindemittelharz: Mineralöl bei 23 °C beträgt bis zu 1:10 Gewichtsteile.

Das Bindemittelharz ist in z.B. 40 gew-%iger Mineralöllösung selbstgelierend und bildet nach Herstellung der Lösung bei 180 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur ein stabiles festes Gel, dessen $\tan \delta = 1,4$ beträgt, gemessen wie in dem Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 84330, ermittelt wie in Beispiel 1 beschrieben.

BEISPIEL 3

Herstellung eines in Mineralöllösung selbstgelierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird verfahrensgemäß wiederholt mit der Abänderung, daß zusätzlich handelsübliches Sojaöl sowie ein handelsübliches Cyclopentadienharz als Reaktanten eingesetzt werden, wobei im einzelnen wie folgt verfahren wird:

In einem heizbaren 4 l Mehrhalskolben mit Rührer, Thermometer, Einfüllrohr und Rückflußkühler werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre 948,6 g Kolophonium (handelsübliches Kolophonium WW) und 105,4 g Cyclopentadienharz (Escorez 8190, Hersteller: Fa. Exxon) geschmolzen und der 160 °C heißen Harzschmelze 55,7 kg Maleinsäureanhydrid zudosiert, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt, nach deren Abklingen das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 160 °C gehalten wird. Anschließend werden der Mischung bei 160 °C 552 g Nonylphenol, 139,5 g Pentaerythrit, 10,2 g Magnesiumoxid (= 0,48 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten) und 180 g Sojaöl zugesetzt, die Temperatur auf 110 °C erniedrigt, 155,4 g Paraformaldehyd zugegeben und die Mischung 1 Stunde bei 110 °C gerührt. Danach wird die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 130 °C erhöht, wobei das Einsetzen der Phenolresolbil-

dung unter Wasserabspaltung beginnt, was an dem beginnenden Wasserrückfluß im Rückflußkühler erkennbar ist. Danach erfolgt die Umsetzung bis zur Gewinnung des Endproduktes in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben. Das in praktisch quantitativer Ausbeute erhaltene Bindemittelharz hat einen Schmelzpunkt von 106 °C und zeigt eine Säurezahl von 23 mg KOH/g Harz.

Zur Erniedrigung seiner Schmelzviskosität wird das Harz nach Beendigung der Schleppmitteldestillation bei 250 °C mit 107 g (= 5 Gew.-%, bezogen auf das Harz) eines hochsiedenden Mineralöls, dessen Siedebereich bei 260 bis 290 °C liegt, vermischt und die Mischung 30 Minuten bei 250 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Kläröslichkeit von Bindemittelharz: Mineralöl bei 23 °C beträgt bis zu 1:5 Gewichtsteile. Das mit 5 Gew.-% hochsiedendem Mineralöl vermischte Bindemittelharz ist in z.B. 40 gew.-%iger Mineralöllösung vom Siedebereich 240 bis 270 °C selbstgelierend und bildet nach Herstellung der Lösung bei 180 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur ein stabiles festes Gel, dessen $\tan \delta = 1,6$ beträgt, gemessen wie in dem Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 95670, ermittelt wie in Beispiel 1 beschrieben.

BEISPIEL 4

Herstellung eines in Mineralöllösung selbstglierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 1 wird verfahrensgemäß wiederholt mit der Abänderung, daß zusätzlich ein handelsübliches Cyclopentadienharz als Reaktant eingesetzt wird und die Reaktionstemperatur während der Kondensations- und Veresterungsphase statt auf 250 °C nun auf 270 °C erhöht wird. Im einzelnen werden folgende Reaktantemengen eingesetzt:

949 g Kolophonium (handelsübliches Kolophonium WW)

105 g Cyclopentadienharz (Escorez 8190, Hersteller: Fa. Exxon)

50,6 g Maleinsäureanhydrid

552 g Nonylphenol

133,4 g Pentaerythrit

12 g Magnesiumoxid (= 0,61 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangskomponenten)

155,4 g Paraformaldehyd

196 g Benzin vom Siedebereich 145 bis 200 °C.

Das mit einer Ausbeute von 93 % der Theorie resultierende Bindemittelharz hat einen Schmelzpunkt von 142 °C und zeigt eine Säurezahl von 23 mg KOH/g Harz.

Die Kläröslichkeit von Bindemittelharz: Mineralöl

bei 23 °C beträgt bis zu 1:6 Gewichtsteile. Das Bindemittelharz ist in z.B. 40 gew.-%iger Mineralöllösung vom Siedebereich 240 bis 270 °C selbstgelierend und bildet nach Herstellung der Lösung bei 180 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur ein stabiles festes Gel, dessen $\tan \delta = 1,6$ beträgt, gemessen wie in dem Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Das mittlere Molekulargewicht M_w des Harzes beträgt 95670, ermittelt wie in Beispiel 1 beschrieben.

BEISPIEL 5

Verwendung eines in Mineralöllösung selbstglierenden Bindemittelharzes zur Herstellung einer Offsetdruckfarbe

In einem heizbaren Rührgefäß werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre 36,6 g des in Beispiel 1 hergestellten Bindemittelharzes in 63,7 g Mineralöl, dessen Siedebereich bei 260 bis 290 °C liegt, bei 180 °C gelöst, die Lösung 30 Minuten bei 180 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich sogleich ein stabiles festes Gel (= Gelfirnis) bildet. 17,2 g dieses Gelfirnisses, 15,8 g Permanentrubin, 53,5 g Mineralöl mit dem Siedebereich 260 bis 290 °C und 13 g eines handelsüblichen niedrigviskosen phenolharzmodifizierten Kolophoniumharzes (Albertol VKP 1385, Hersteller: Fa. Hoechst AG) als zusätzliches Bindemittelharz werden auf einem Dreiwalzenstuhl dispergiert. Die dabei in Pastenform resultierende Offsetdruckfarbe zeigt sowohl beim Offsetdruck als auch beim Buchdruck ein sehr gutes Druckverhalten. Sie besitzt eine niedere Zügigkeit, d. h. ein sehr gutes Farübertragungsvermögen, was zu einer sehr guten Druckschärfe führt. Es zeigt sich ferner, daß das erfindungsgemäße Gelfirnis eine überraschend gute Gelkonsistenz besitzt und diese Gelkonsistenz gegen Temperaturschwankungen innerhalb des üblichen Temperaturschwankungsbereichs von Druckereimaschinen weitgehend unempfindlich ist.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

Herstellung einer Offsetdruckfarbe unter Verwendung eines in Mineralöllösung nicht selbstglierenden Bindemittelharzes

Das Beispiel 5 wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 17,2 g Gelfirnis aus dem Bindemittelharz des Beispiels 1 nun 17,2 g eines konventionellen, nicht erfindungsgemäßen Gelfirnisses des Vergleichsbeispiels 2 aus nicht selbstglierendem Bindemittelharz eingesetzt werden und im übrigen wie in Beispiel 5 beschrieben verfahren wird.

Die Zügigkeit der Offsetdruckfarbe entspricht im

unteren bis mittleren Druckmaschinentemperaturbereich vergleichsweise annähernd dem Beispiel 5 und auch die Druckqualitäten sind zufriedenstellend. Nachteilig ist jedoch die erhebliche Temperaturrempfindlichkeit der Gelfirniskonsistenz, da bei Temperaturerhöhung innerhalb des üblichen Druckmaschinentemperaturbereichs von dem unteren oder mittleren in den oberen Temperaturbereich die Gelkonsistenz unkontrollierbar abfallen und zu minderen Druckqualitäten und Schäden führen kann, im Gegensatz zu der erfundungsgemäß über einen breiten Temperaturbereich weitgehend temperaturstabilen Gelfirniskonsistenz in Beispiel 5.

5
10
15

Patentansprüche

1. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelernde Mineralöllösungen bilden können und erhalten werden aus Komponenten der Substanzgruppen

20

A) Naturharze oder Naturharzsäuren und gegebenenfalls deren Mischungen oder Umsetzungsprodukte mit α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden,

25

B) Einkernige oder mehrkernige alkylolisierbare Phenole, vorzugsweise gegenüber Oxoverbindungen mehrfachfunktionelle Phenole,

30

C) Aldehyde oder Aldehydacetale, vorzugsweise aliphatische (C_1 - C_7)-Aldehyde, wobei die Komponenten B) und C) gegebenenfalls auch als separat hergestellte Kondensationsprodukte in einer Phenolresolform eingesetzt oder mitverwendet werden,

35

D) Polyfunktionelle aliphatische, cycloaliphatische oder aromatisch-aliphatische Alkohole,

E) Kondensatkatalysatoren,

F) gegebenenfalls Fettsäuren oder Fettsäureverbindungen und

40

G) gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffharze,

durch Umsetzung der Komponenten in Lösung oder vorzugsweise in Substanz bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300 °C, vorzugsweise 90 bis 280 °C, insbesondere 140 bis 260 °C, wobei entweder die gesamte Mischung aus allen eingesetzten Komponenten zur Reaktion gebracht oder einzelne Komponenten vorgelegt und die übrigen durch Zudosieren zur Umsetzung gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man, vorzugsweise unter einer inerten Schutzgasatmosphäre,

45

1) Naturharze oder Naturharzsäuren aus der Substanzgruppe A) bei einer Temperatur zwischen 90 und 250 °C, vorzugsweise 140 bis 200 °C, mit α, β -ethylenisch ungesättig-

55

ten Carbonsäuren oder deren Anhydriden aus der Substanzgruppe A) umsetzt, das Umsetzungsprodukt

2) mit einer Magnesiumverbindung aus der Substanzgruppe E) vermischt und der schmelzflüssigen Mischung bei einer Temperatur zwischen 100 und 250 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C, die phenolische Komponente aus der Substanzgruppe B) zusetzt, dann die Aldehydkomponente aus der Substanzgruppe C) bei der gleichen Temperatur einträgt und unter Resolbildung umsetzt, vorzugsweise unter einem Druck zwischen 1 und 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar, anschließend dem Umsetzungsprodukt

3) die Polyolkomponente aus der Substanzgruppe D) bei einer Temperatur zwischen 190 und 280 °C, vorzugsweise 230 bis 260 °C, und gegebenenfalls bei einer oder mehreren der Stufen 3), 2) oder 1) die Fettsäurekomponente aus der Substanzgruppe F) sowie gegebenenfalls die Kohlenwasserstoffharzkomponente aus der Substanzgruppe G) beimischt, dem Reaktionsgemisch

4) ein als Schleppmittel zur azeotropen Destillation von Wasser bei der Umsetzungs temperatur befähigtes inertes organisches Lösungsmittel zusetzt, bei Temperaturen zwischen 200 und 280 °C, vorzugsweise 220 bis 270 °C, insbesondere 240 bis 260 °C, das entstehende Reaktionswasser kontinuierlich azeotrop destilliert und über einen Wasserabscheider aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei man das Schleppmittel gegebenenfalls vorzugsweise im Kreislauf führt, und die azeotrope Destillation so lange fortsetzt, bis die Bildung von Reaktionswasser beendet ist und das entstandene Harz eine Säurezahl von unterhalb 50 mg KOH/g Harz, vorzugsweise von unterhalb 30 mg KOH/g Harz, aufweist, anschließend das Schleppmittel durch Destillation zunächst bei Normaldruck und am Ende unter Vakuum bei Drücken zwischen 1000 und 0,1 mbar, vorzugsweise 200 bis 50 mbar, und Temperaturen bis zu 300 °C, vorzugsweise bis zu 280 °C, entfernt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlt und den phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester als festes Harz gewinnt, oder

5) gegebenenfalls in der vom Schleppmittel befreiten Harzschmelze vor deren Abkühlung eine kleinere Menge eines hochsiedenden Mineralöls löst, die Lösung auf Raumtemperatur abkühlt und das Harz in fester, mineralölhaltiger Gelform gewinnt.

2. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der Komponenten A) bis G) unter Mitverwendung eines azeotropbildenden Schleppmittels gemäß den Verfahrensstufen 1) bis 5) der Anteil der einzelnen Komponenten, bezogen auf die Gesamtmenge (= 100 Gew.-%) aller Komponenten,

1) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, Naturharze oder Naturharzsäuren aus der Substanzgruppe A) und 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride aus der Substanzgruppe A),

2) 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 0,8 Gew.-%, berechnet als MgO, Magnesiumverbindungen aus der Substanzgruppe E),

10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, phenolische Komponenten aus der Substanzgruppe B) und 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 bis 8 Gew.-%, Aldehydkomponenten aus der Substanzgruppe C), oder gegebenenfalls anstelle der Komponenten aus den Substanzgruppen B) und C) oder anteilig mit diesen bis zu 45 Gew.-% von aus Verbindungen der Substanzgruppen B), C) und E) separat hergestellten Kondensationsprodukten in einer Phenolresolform,

3) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, Polyolkomponenten aus der Substanzgruppe D),

0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, Fettsäurekomponenten aus der Substanzgruppe F),

0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, Kohlenwasserstoffharzkomponenten aus der Substanzgruppe G),

4) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%, inertes Schleppmittel, und

5) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 bis 8 Gew.-%, hochsiedendes Mineralöl vom Siedebereich 240 bis 270 °C

beträgt.

3. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Substanzgruppen A) bis G)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

A) Naturharze oder Naturharzsäuren aus der Gruppe Kolophonium (Baumharz), Wurzelharz, Tallharz, Naturharze, die teilweise hydriert, disproportioniert oder dimerisiert sind und gegebenenfalls eine Bromzahl im Bereich von 200 bis 280 und eine Säurezahl im Bereich von 100 bis 300 mg KOH/g Harz zeigen,
 α,β -ethylenisch ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit 3 bis 22 C-Atomen oder Carbonsäureanhydride, vorzugsweise Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Acrylsäure, insbesondere Maleinsäureanhydrid,
B) Mono- und difunktionelle Phenole, vorzugsweise difunktionelle, insbesondere Alkyl- und Aralkylphenole, trifunktionelle oder tetrafunktionelle Phenole in untergeordneten Anteilen, vorzugsweise Phenol oder Diphenylopropan, zusammen mit mono- und/oder difunktionellen Phenolen, wobei der Anteil an tri- oder tetrafunktionellen Phenolen nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Phenole, beträgt, ferner Umsetzungsprodukte aus trifunktionellen Phenolen mit ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei tert.-Butyl-, Oktyl- und Nonyl-phenol besonders bevorzugte difunktionelle Phenole sind,
C) Aliphatische (C₁-C₇)-Aldehyde, vorzugsweise Formaldehyd, insbesondere in Form seiner wässrigen Lösungen oder in einer oligomeren Form oder in fester polymerer Form als Paraformaldehyd, wobei das Molverhältnis der Phenolkomponente aus B) zur Aldehydkomponente für die Phenolresolbildung 1 : 0,9 bis 1 : 3,5, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt, oder die Phenolresolharzbildung separat aus Phenolen und Aldehyden und basischen Katalysatoren, die vorzugsweise Mg-Verbindungen enthalten, bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise 60 bis 100 °C, bei Normaldruck oder erhöhtem Druck im Autoklaven durchgeführt und das Produkt dann der Naturharz- bzw. Naturharzsäureschmelze anstelle entsprechender Mengen Phenolkomponenten aus der Substanzgruppe B) und Aldehydkomponenten aus der Substanzgruppe C) zugesetzt wird, wobei vorzugsweise die Phenolresolharzbildung aus Phenolkomponenten und Aldehydkomponenten in situ in der Naturharz- bzw. Naturharzsäureschmelze erfolgt.

D) Polyfunktionelle Alkohole, insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und dimerisierter Pentaerythrit,

E) Magnesiumoxide, Mg-hydroxide, Magnesiumsalze von schwachen organischen Säuren, vorzugsweise aus der Gruppe Mg-carbonate, Mg-bicarbonate, Mg-acetate, Mg-formate, Mg-oxalate,

F) Tierische, pflanzliche oder durch Raffination gewonnene Fettsäuren oder Fettsäureverbindungen, deren Jodzahl gegebenenfalls im Bereich von 50 bis 150 liegt, vorzugsweise aus der Gruppe halbtrocknende und trocknende Öle und Fette, hydriertes Kokosfett, Kokosfett, Palmöl, Sheabutter, Japanwachs, Erdnußöl, Olivenöl, Sulfuröl, Rizinusöl, Reisöl, Baumwollsaatöl, Maisöl, Rüböl, Sojabohnenöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Holzöl, Talg, Walrat, Tran, Wolfett, Raffinationsfettsäuren, Tallöl, dehydratisiertes Rizinusöl, polymerisierte Öle, Leinölstandöle, Gemische aus diesen Komponenten,

G) Ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, deren Makromoleküle Cyclopentadien-, Dicyclopentadien-, Cumaron-, Inden- sowie Styrol-Einheiten enthalten, ferner als inerte Schleppmittel gesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Siedetemperaturen unter Normaldruck oberhalb von 100 °C liegen, vorzugsweise Hexan, Dekan, Gemische von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie in Benzin vorliegen oder in entsprechenden Mineralölfraktionen, ferner vorzugsweise Toluol oder Xylol, verwendet werden.

4. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre 40 gew.-%igen Lösungen in standardisiertem Mineralöl (Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) viskoelastische Gele bilden, die bei Messungen im oszillierenden Rotationsviskosimeter bei 23 °C im Winkelgeschwindigkeitsbereich $\omega = 1$ bis 10 s^{-1} tan δ -Werte von < 5, vorzugsweise < 2, ergeben.

5. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihre bei 180 °C in standardisiertem Mineralöl (Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C) hergestellten klaren Lösungen nach Abkühlung auf 23 °C im Ver-

5 hältnisbereich von 1 Gew.-teil Harz zu 3 bis 10 Gew.-teilen Mineralöl keine Trübungen oder Entmischungen zeigen.

6. Öllösliche, phenolharzmodifizierte Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) im Bereich zwischen 10000 und 200000, vorzugsweise 20000 und 100000, liegt.

7. Verfahren zur Herstellung von öllöslichen, phenolharzmodifizierten Naturharzsäureestern, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, aus Naturharzen, Phenolen, Aldehyden, Kondensationskatalysator, Veresterungsmitteln und Modifizierungsmitteln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Reaktanden wie in den Ansprüchen 1 bis 3 beschrieben durchführt und das Verfahrensprodukt isoliert, wobei die kombinierte Anwendung der Verfahrensmerkmale 2) und 4), nämlich die Verwendung einer Magnesiumverbindung als Kondensationskatalysator und das kontinuierliche Entfernen des Reaktionswassers während der Kondensationsreaktion durch azeotrope Destillation unter Mitverwendung eines bei der Umsetzungstemperatur zur Azeotropbildung mit Wasser befähigten inerten organischen Lösungsmittels als destillatives Schleppmittel zwingend und für die Selbstgelireigenschaft des Verfahrensproduktes entscheidend ist.

8. Verwendung der öllöslichen, phenolharzmodifizierten Naturharzsäureester, die selbstgelierende Mineralöllösungen bilden können, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 oder hergestellt nach Anspruch 7, als Bindemittelharze in Druckfarben für den Offsetdruck und den Buchdruck, vorzugsweise in mit hochsiedendem Mineralöl gebildeter Gelform als Gelfirnisse, wobei letztere gegebenenfalls mit weiteren Bindemittelharzen, wie phenolharzmodifizierten Kolophoniumharzen, vegetabilischen Ölen, Wachsen, Füllstoffen, Sikkativen und weiteren Zusatzstoffen vermischt und durch Pigmentierung die für den Offsetdruck und Buchdruck verwendbaren Druckfarben erhalten werden.